

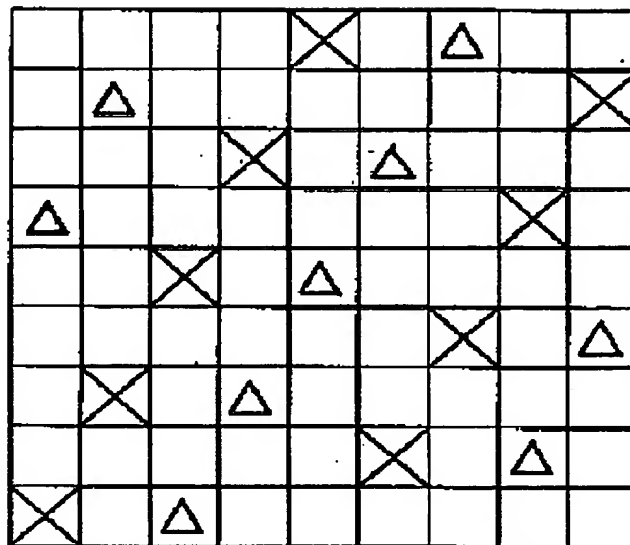
CLOTH FOR REINFORCING RESIN AND LAMINATED BOARD BY USING THE SAME

Patent number: JP2001055642
Publication date: 2001-02-27
Inventor: ISHIDA TETSUYA; FUJII MIKIYA; KASAI ARATA
Applicant: NITTO BOSEKI CO LTD
Classification:
- international: D03D1/00; D03D15/12; H05K1/03
- european:
Application number: JP19990228083 19990812
Priority number(s):

Abstract of JP2001055642

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cloth for reinforcing a resin having excellent dimensional stability and surface smoothness by weaving a glass fiber cloth of a warp or weft double satin weave and making the same orientation of the textures of surface and reverse sides.

SOLUTION: This cloth for reinforcing a resin is obtained by weaving a warp double satin or weft double satin weave by using a glass fiber yarn having an essentially low twist at 0-20 twists/25 mm with a single fiber having 3-25 mm filament diameter and 25-200 TEX yarn fineness so as to make the arrangement of the texture points at the surface side and the arrangement of the texture points in the reverse side by viewing from the surface side become a same orientation. After removing a bundling agent at the fiber surface by heat- and oil removal-treating the cloth, a prepreg is obtained by surface-treating the cloth with a silane coupling agent, then impregnating with a resin varnish and heat-drying, and a laminated board for a printed circuit is produced by using the obtained prepreg.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-55642
(P2001-55642A)

(43)公開日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト(参考)
D 0 3 D 1/00		D 0 3 D 1/00	A 4 L 0 4 8
15/12		15/12	A
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 T

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-228083

(22)出願日 平成11年8月12日(1999.8.12)

(71)出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(72)発明者 石田 哲也

福島県福島市野田町7-13-64

(72)発明者 藤井 幹也

福島県福島市鎌田字月ノ輪山5-80

(72)発明者 河西 新

福島県福島市蓬▼菜▲町3-2-17

Fターム(参考) 4L048 AA03 AA48 AC09 BA01 BA11

CA00 CA15 DA41 DA43 EB00

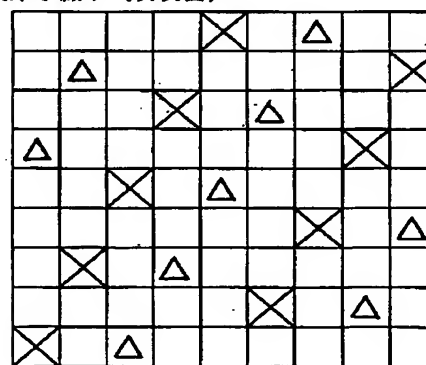
(54)【発明の名称】 樹脂補強用クロス及びそれを用いた積層板

(57)【要約】

【課題】そりねじれが少なく、表面平滑性の良い積層板を作ることができる、樹脂補強用クロスを提供する。

【解決手段】緯2重朱子織り、或いは経2重朱子織りの表の組織点の配列と裏面の組織点の配列が各々の表面から見たとき、鏡に映した関係になるように配列することにより課題を解決するクロスを製造した。

緯2重9枚朱子織り(表表面)



【特許請求の範囲】

【請求項1】緯2重朱子織りクロス、または経2重朱子織りクロス表面の組織点の配置と表面側から見た裏面の組織点の配置が同じ配列であることを特徴とする樹脂補強用クロス。

【請求項2】樹脂補強用クロスを構成する材料がガラス繊維である請求項1記載のクロスを使用したことを特徴とするプリント配線板用積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、FRPなどの補強に使用されるアラミド繊維クロス、炭素繊維クロス、ガラスクロス、あるいは電子機器、電気機器、コンピュータ、通信機器等に用いられるプリント配線板に用いられるガラスクロスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガラス繊維は、優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性等をもつため樹脂の補強に用いられ、エレクトロニクス分野で広く使われており、特に、ガラスヤーンを製織したガラス織布は、その優れた特性からFRP或いはプリント配線基板用素材としての需要が多い。これらの積層板は、ガラス織布などの基材にエポキシ樹脂等の熱硬化性の樹脂組成物を含浸し、この含浸した樹脂を半硬化状態にしたプリプレグを所要枚数重ね、さらに、プリント配線板用基板としては必要に応じてこの片面または両面に銅箔等の金属箔を重ね、これを加圧、加熱して樹脂を硬化させて製造するものである。近年、プリント配線板に、IC等の部品を自動挿入する実装方式が増えている。この部品を自動挿入するためには、ピン孔の位置が正確であることが必要とされる。しかしながら、プリント配線板製造の加熱プレス工程で、ガラスクロスに内在する撚り、織りが原因の歪み、或いは加熱による樹脂の硬化の部分的な違いなどにより、プリント配線板にそりねじれが発生する。更にソルダーレジストの乾燥、ヒュージング等の加熱などを伴い、プリント配線板は高温加熱、冷却が繰り返される過酷な条件にさらされている。この為、寸法変化が工程毎に違いプリント配線板のそりねじれが違うので、位置決めの際に工程が変わるたびに補正が必要となる場合がある。

【0003】そりねじれ、寸法変化が起きる原因の1つに、例えば平織りガラスクロスは、たて糸、よこ糸共に上下し交差しているためクロスの中あるいは長さより長い糸を使用しなければならない、糸の織縮みがあり、この織縮みの不均一さが積層板のそり、ねじれ、寸法安定性に影響していると考えられている。この織縮みを少なくする方法として、特開平10-37038号公報のように、織密度の高いガラスクロスにしたり特開平7-292543号公報のように、よこ糸の番手が、たて糸の番手よりも大きいものを使用する例がある。あるいは、織り方を綾織り、朱子織りなどにしてクロスを構成する

糸の組織点（交錯点、織り目）を少なくする方法も考えられている。

【0004】また、積層板表面に配置して回路を作る銅箔の厚さは5-10 μ mの極薄のものが使用され、回路のファインライン化が進み、50-80 μ mの幅に形成されている。このため積層板の表面の平滑性と銅箔との接着性の向上も望まれている。そのため、寸法安定性と表面平滑性を同時に改善する方法として、高圧柱状のウォータージェットによりガラスクロスを構成するガラス繊維を開織する特許第188892号などの方法が開示されている。しかしながら、このような方法においても、前記の課題はまだ残されており、更なる改善が望まれていた。また、FRPの補強材料の分野でも、高強度が要求される航空機の材料に用いられる炭素繊維補強材料では、材料を構成する繊維束が出来る限り曲がりの少ないものが望まれ、主として一方向性の強化材が使用されるが、クロスを使用するときは8枚朱子織りのクロスが用いられることが多い。しかしながら、朱子織りは織物の組織点の数が少ないので、クロスが柔軟すぎて、取り扱い中に目曲がりなどが起きやすく取り扱いにくい、またクロスに表と裏があり特定の方向に成形品が反る場合がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明ではこのそりねじれを減少させ、同時に表面平滑性を向上させプリント配線板などの製品歩留まりを向上させようとするものである。この様な目的で従来は、綾織り、朱子織りのクロスにより、たて糸とよこ糸の組織点を減少させることにより、織りちぢみを少なくし、平滑性を上げることが試みられた。しかしながら、綾織りは、たて糸とよこ糸の組織点が隣接し、組織点が斜めに走る斜文線を有する組織で、組織点に沿ってプリント配線板中の歪みが集中し易くそりねじれの原因となりやすい。また朱子織りは、たて糸、よこ糸の組合せが連続することなく一定の間隔で配置されているので、綾織りのような欠点はないが、表と裏があるため、プリント配線板に成形したものはクロスの表と裏の歪みに差があり、そりねじれとして現れやすい。プリント配線板のようにそり、ねじれを嫌う用途においては、それらを最小にするためには、朱子織りクロスを使用したプリプレグで積層板を製造するときプリプレグ上に積層するプリプレグを、平面上で90度回転し、更に反転し表裏を逆にして重ねる必要があり、作業が煩雑で間違いが起りやすく、実際の積層板の製造工程においては実用的ではないという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、補強繊維クロスのたて糸、よこ糸の交点である組織点を少なくすることによりたて糸、よこ糸が交差して曲がる量を減少させ、樹脂補強成型品の寸法変化率を従来の平織りガラスクロスよりも小さくし、反りねじれを小さくし、成型

品の表面平滑性を向上させ、また、扱い性がよいガラスクロスを作るべく検討した結果、従来の朱子織りを改良することによりこれらの問題を解決したものである。朱子織はたて糸、よこ糸の組織点が連続することなく一定の規則でまばらに離散している。そのため周囲の糸で組織点が囲まれた形状となるので積層板の平滑性の向上には良い影響を与える。

【0007】本発明では、従来の朱子織りを1種類のたて糸と2種類のよこ糸により表よこ糸とたて糸からなる表面の朱子織りと裏よこ糸とたて糸からなる裏面の朱子織りからなる緯2重の朱子織りとし、或いはその逆の経2重朱子織りとし、かつ表と裏の織り目の配列を同じにすることにより、そりねじれの少ない、寸法安定性の良い、表面平滑性の向上したFRP用の補強クロス、或いはプリント配線基板用のガラスクロスとして用いることに成功したものである。本発明の緯2重朱子織り或いは経2重朱子織りの表と裏の織り目の配列を同じにすることは、つぎの様なことである。朱子織りクロスの表面の組織点の配置と表面側から見た裏面の組織点の配置が同じ配列である。別の言葉で表せば、表面と裏面の組織点群を縦、横或いは斜め方向に適当に平行移動したものの、お互いの表面の組織点が鏡に映した関係であることである。この様に配置した表面と裏面の組織点は、表と裏の組織点が重なることはないが、隣り合う場合と間隔を置いて存在する場合がある。隣り合う場合は、積層板がその組織点で僅かに部分的に薄くなりやすいので、好ましくは表面と裏面の組織点は互いに1目以上離れることが望ましい。

【0008】本発明では、朱子織りにする事によりたて糸とよこ糸の交点を減少させ、たて糸とよこ糸の織り縮み量を減少させると共に、緯或いは経2重朱子織りとしてクロスの表と裏の織組織を同じとし、単純朱子織りの欠点であるクロスの表裏をなくしたもので、積層板のそりねじれが少なく、寸法安定性がよく、表面平滑性に優れたものである。また、本発明の経或いは緯2重朱子織りクロスには、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維など通常の補強用繊維が使用でき、更に、それらは、FRP用に使用することが出来る。本発明を構成する補強用の繊維は前記の通常使用されるクロスを織ることのできる繊維であればよく、特殊な物ではないので以後ガラス繊維を代表品種として説明する。

【0009】ガラスクロスを構成するガラス繊維としては、ガラス繊維強化樹脂積層板の強化材として従来から使用されているEガラス、Sガラス、Dガラス等のガラス繊維を用いることができる。これらのガラス繊維から構成されるガラスクロス用のヤーンは、特殊なものではない。そのフィラメントの直径は3-25 μ mであり、より好ましくは、5-9 μ mの単糸のヤーンが好ましい。ヤーンの太さは1000m当たりのgr数であるTEXで表されるが、使用可能なTEXの範囲は、たて

糸、よこ糸で差がなく、2.5-200TEXであり、好ましくは5-150TEXのものがプリント配線板用の基材として巾広く使用されている。2.5Tex以下では、ヤーンが弱すぎて製造上問題があり、200Tex以上のものを使用してもなんら不都合はなく、必要に応じ製造可能であるが通常この程度の太さ以上のものは、用途がほとんどないので使用されることが少ない。

【0010】このガラス繊維ヤーンの撚り数は樹脂の含浸性、後処理によるガラスクロスの繊維の開繊性などの点から、甘撚りの単糸が望ましい。数値で表せば、完全無撚りの0を含めて0-2.0回/25mm、より好ましくは1.0回/25mm以下が良い。また撚り数が2.0以上では、片撚り糸であるため、製織時の作業性が悪くなる。このガラス繊維ヤーンを用いた、緯2重朱子織り或いは経2重朱子織りでは、たて糸とよこ糸の打ち込み本数、及びクロスの単位面積当たり重量、使用するたて糸とよこ糸のTEXの組合せ、クロスのたて糸とよこ糸の単位面積当たりの重量比などは、クロスの取り扱い性、成形した積層板の表面平滑性など要求される性能、品質に応じて実験或いは経験により決められる。

【0011】上記の条件を満たすように製織した経或いは緯2重朱子織ガラスクロスは、通常のプリプレグを製造するガラスクロスの処理と同様の処理がされる。例えば、ガラス繊維の表面に付着している集束剤を加熱脱油により除去後、シランカップリング剤により表面処理した後、樹脂ワニスを含浸させて加熱乾燥することによって、プリプレグを作成することが出来る。また、樹脂の含浸速度を速め、表面平滑性を向上させるため公知の水流などによる開繊処理を施しても良い。

【0012】本発明の製品を使用するとき、各種の公知の表面処理を施すことが出来るが、主として、公知のシランカップリング剤が適宜使用される。例えば、シランカップリング剤は通常水溶液、またはアルコール類、ケトン類、グリコール類、エーテル類、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒の溶液、あるいは水とこれら有機溶媒との混合溶媒の溶液として0.1-5重量%の濃度で使用される。ガラス繊維の表面に付着させるシランカップリング剤の量(固形分基準)としては、0.01-1.5重量%である。また、加熱脱油などによって除く必要のない集束剤の場合はこの様な処理をしないこともある。プリプレグ用の樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂など公知の熱硬化性樹脂を用いることができる。中でもエポキシ樹脂が好ましい。ガラスクロスに樹脂を含浸させるにあたって、プリプレグ中の樹脂量が、プリプレグ単重の50-80重量%の範囲になるように設定するのが好ましい。

【0013】緯2重朱子織りのガラスクロスは表よこ糸、たて糸、裏よこ糸の3層からなり、経2重朱子織りのガラスクロスはこの逆で裏表がないので、このガラス

クロスを使用したプリプレグで作った積層板はそり、ねじれがない。このプリプレグを用いて積層板を作成するには、プリプレグを必要枚数重ねるとともに、さらに必要に応じてその外側に金属箔を重ね、これを加熱加圧成形することによって作成する。複数枚積層するときは、たて糸を基準に90度、0度と90度回転させて重ねると、出来た積層板はたて糸/よこ糸の重量比が1になり寸法安定性の異方性をなくし、また織りによる歪みが分散され、そり、ねじれを更に小さくする事が出来る。

【0014】

【発明の効果】このように、経或いは緯2重朱子織りとし、表と裏の組織点（交錯点、組織点）の構成を同じにしたので、単純朱子織りのクロスの利点である優れた寸法安定性と表面平滑性に加えて、緯2重朱子織りでは更に下記の利点がある。経2重朱子織りについても同様である。

1、クロスの表裏がなくなったので、積層単位が最低1枚で、そり、ねじれの小さい、表面平滑性の良い繊維補強樹脂板を作ることが出来る。単純朱子織りの場合、反り、ねじれを最小にするには、最低で2枚の積層が必要で、繊維の層数が4層となり、本発明のクロスは繊維層が表緯糸、たて糸、裏よこ糸の3層で、1層少なく出来る。

2、クロスに表裏がないので、プリプレグの表と裏の樹脂含浸量に差がなくなり、そり、ねじれが小さくなる。

3、表よこ糸、たて糸、裏よこ糸の3層構造なので目ずれ、目曲がりが起きにくく、単純朱子織りクロスに較べて取り扱い易い。

【0015】

【実施例】つぎに本発明を実施例に基づいて説明する。
＜実施例1＞たて糸にECG75 1/0 1Z、よこ糸に ECG37 1/0 1Zのガラス繊維ヤーンを用い、たて糸の本数を43本/25mmとし、よこ糸の

エポキシ樹脂ワニスの組成表

エピコート1001（油化シェルエポキシ（株）製）	80重量部
エピコート154（油化シェルエポキシ（株）製）	20重量部
ジシアンジアミド	4重量部
ベンジルジメチルアミン	0.2重量部
ジメチルホルムアミド	30重量部

【0019】

打ち込み本数を80本/25mmとして、表の組織点を飛び数2で配置し、裏の組織点は基準点を表の基準点から3本目のたて糸にし、表面側から見て、表と同じ配列となるよう平行移動した。単重が432g/m²である、緯2重9枚朱子織り（飛び数2）のEガラスクロスを得た。このガラスクロスを加熱脱油したのち、酢酸0.1wt%含んだ蒸留水中にアーマタクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.5wt%溶解させた処理液に浸し、ピックアップ量が30%になるようマングルで絞り、110℃で5分乾燥した。そしてこのガラスクロスに別表のエポキシ樹脂ワニスを含浸させた後、150℃、5分間の条件で加熱乾燥し、溶媒を除去して樹脂量65重量%、熔融粘度300ポイズのプリプレグを得た。つぎにこのプリプレグを1層のみ使用し、上下に18μmの銅箔を重ねて、温度170℃、圧力30kg/cm²、時間70分間の成形条件で加熱加圧成形して、ガラスエポキシ両面銅貼積層板を得た。各種の試験を行い結果を表1に示した。

【0016】＜比較例1＞ECG75 1/0 1Zのガラス繊維ヤーンを使用した、たて糸44本/25mm、よこ糸32.5本/25mm、単重208g/m²の平織りクロスを用いた他は実施例1と同様にして、ガラスエポキシ両面銅貼積層板を得た。各種の試験を行い結果を表1に示す。

【0017】＜比較例2＞たて糸にECG75 1/0 1Z、よこ糸に ECG37 1/0 1Zのガラス繊維ヤーンを用い、たて糸の本数を43本/25mmとし、よこ糸の打ち込み本数を40本/25mmとして、単重が332g/m²である、9枚朱子織り（飛び数2）のEガラスクロスを得た。この織物を使用したプリプレグを、表面を上にして2枚積層したほかは、実施例1と同様にして、ガラスエポキシ両面銅貼積層板を得た。

【0018】

【表1】

物性測定結果

		実施例1	比較例1	比較例2
使用糸	たて糸	ECG75	ECG75	ECG75
	よこ糸	ECG37	ECG75	ECG37
打込本数 (本25mm)	たて糸	43本	44本	43本
	よこ糸	80本	32.5本	40本
単重 (g/m ²)		432	208	332
織布形態		緯2重9枚 朱子織 (飛数2)	平織り	9枚朱子織 (飛数2)
寸法変化率 (%)	たて糸方向	-0.005	-0.008	-0.009
	よこ糸方向	-0.01	-0.03	-0.073
表面平滑性 R _{max} 値	たて糸方向	2.3	3.0	4.1
	よこ糸方向	2.4	4.4	2.9
	45度方向	3.0	4.7	2.8
反り (mm)		2.0	3.5	5.0
積層枚数		1	2	2

寸法変化率の単位: %

表面平滑性の単位: MAX値 μm

【0020】1、試験方法

1-1、寸法変化率の測定

プレス成形した銅箔張り積層板を170℃の熱風乾燥機中で30分加熱し室温まで、冷却し積層板の長さを測定し、加熱前と比較した。

1-2、表面平滑性測定法 実施例1、較例1、2で作成した両面銅箔張り積層板を試料とし、表面平滑性を測定した。測定値はMAXの値である。

測定方法: JIS B0601「表面粗さ測定法」に準拠

100cm²のサンプル表面内の各点線上の10箇所(合計60箇所)で1箇所の長さを10mmとし、万能形状測定機(小坂研究所株式会社製、商品名SEF-1A)を使用して測定した。

1-3、その測定方法

平らな定盤の上に150mm×150mmに切断した試験片を定盤の上に静置し1辺の中央部に500grの分銅をのせた後、対向する辺と定盤の隙間をJIS B7514に規定するA級直定規で0.1mmまで測定する。

【図面の簡単な説明】

【図1】緯2重9枚朱子織り(飛数2)の組織点の表表面配置例

【図2】図1の緯2重9枚朱子織り(飛数2)の組織点の裏表面配置例

【記号の説明】

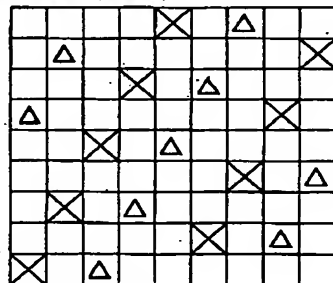
×: 表表面の組織点の位置。

○: 裏表面の組織点の位置。

△: 表表面から見た裏表面の組織点の位置。

【図1】

緯2重9枚朱子織り(表表面)



【図2】

緯2重9枚朱子織り(裏表面)

